

WO 2005/007906

10/564427
PCT/EP2004/007032

IAP20 Rec'd PCT/PTO 11 JAN 2006

**Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, bzw. von Metallhydridpulvern
der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, bzw. von Metallhydridpulvern der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr.

- 5 Metallpulver der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr und pulverförmige Hydride dieser Metalle werden z.B. in folgenden Anwendungsgebieten eingesetzt: Titan bei der Herstellung von Titanbauteilen für die Flugzeug- und Automobilindustrie, bei der Herstellung von Titanlegierungen und bei der Herstellung von gesinterten AlNiCo-Magneten; Titan, Zirkon und Hafnium in der Pyroindustrie, bei der Herstellung von elektrischen Zündern (z.B. in Airbags) und
- 10 Zündverzögerungselementen, in Gettermaterialien in Vakuumröhren, Lampen, Vakuumapparaturen und Gasreinigungsanlagen; Hafnium als Legierungselement in Niob-, Tantal-, Titan-, Molybden- und Wolframlegierungen; Vanadium als alternatives Elektrodenmaterial in Metallhydrid/Nickelhydrid-Batterien und in
- 15 TiAl₆V₄-Legierungen; Niob in der Herstellung von Apparaten für die chemische Industrie und als Legierungselement für ZrNb Legierungen (Nuklearindustrie) und NbHfTi-Legierungen (hoch warmfestes Material für Düsentriebwerke oder Explosionskammern); Tantal in Kondensatoren.

- Wegen den zum Teil sehr hohen Anforderungen an die Zuverlässigkeit der o.a.
- 20 Produkte (z.B. Airbagzünder), ist es wünschenswert, die Metallpulver bzw. Metallhydridpulver von Charge zu Charge reproduzierbar mit gleichbleibenden Eigenschaften (insbesondere in Bezug auf Brennzeit, Zündpunkt, mittlere Korngröße, Korngrößenverteilung und Oxidationswert) herzustellen.

- Die Herstellung der Metallpulver kann durch ein Reduktionsverfahren erfolgen.
- 25 Dazu werden Oxide der Metalle (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr) z.B. mit Calcium oder Calciumhydrid reduziert. Die Reduktion wird in einem geschlossenen, inertisierbaren und evakuierbaren Gefäß durchgeführt. Das oder die Reduktionsmittel werden meist im Überschuss zugegeben. Nach der Reduktion werden die entstandenen Reduktionsmitteloxide durch Laugen mit Säure und

BEST AVAILABLE COPY

WO 2005/007906

PCT/EP2004/007032

2

nachfolgendem Waschen mit Wasser entfernt. Der Sauerstoffgehalt der erhaltenen Metallpulver liegt bei diesem Verfahren zwischen 1 und 5 %.

Alternativ können die Metallpulver aus dem jeweiligen Metall durch Hydrieren und Dehydrieren gewonnen werden (HDH-Verfahren). Das jeweilige Metall wird
5 hydriert und kann in dieser dann spröden Form zu Pulver der gewünschten Feinheit mechanisch zerkleinert werden. Um Schädigungen durch Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff zu vermeiden, muss zur Hydrierung hochreiner Wasserstoff verwendet werden. Die Zerkleinerung des hydrierten Metalls auf die gewünschte Korngröße muss ebenfalls in einer reinen Schutzgasatmosphäre
10 (z.B. Helium oder Argon) erfolgen. Zur nachfolgenden Entfernung des Wasserstoffs wird das Metallhydrid im Vakuum bei erhöhter Temperatur zersetzt. Ebenso werden die Metallhydridpulver hergestellt. Dabei wird lediglich auf die Dehydrierung verzichtet.

Von Nachteil der so hergestellten Metallpulver und Hydride ist unter anderem,
15 dass diese keine reproduzierbare Brennzeit, keine reproduzierbare spezifische Oberfläche, keine reproduzierbare Korngrößenverteilung und keinen reproduzierbaren Zündpunkt aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und Metallpulver, bzw. Metallhydridpulver der Elemente Ti, Zr, Hf, V,
20 Nb, Ta und Cr bereitzustellen, die eine Brennzeit von 4 s pro 50 cm bis 3000 s pro 50 cm und einen Zündpunkt von 160 °C bis 400 °C und in Einzelfällen darüber hinaus aufweisen.

Die Brennzeit ausgedrückt in s/50cm, wird dabei wie folgt bestimmt: Die zu prüfende Substanz wird zunächst zur Beseitigung störender Agglomerate über
25 zwei Siebe mit den Maschenweiten 250 µm und 45 µm abgesiebt. Gegebenenfalls kann die Probe dabei mit einem Pinsel vorsichtig bewegt werden. Zur Bestimmung der Brennzeit wird das Feingut verwendet, welches das 45 µm Sieb passiert hat. 15 g der Probe werden lose auf eine folgend beschriebene Metallrinne gegeben, mit einer Pappkarte glattgestrichen und der

WO 2005/007906

PCT/EP2004/007032

3

Überschuss durch Abstreifen entfernt. Die Metallrinne ist mit zwei Markierungen versehen, die einen Abstand von 500 mm voneinander angebracht sind. Vor der Anfangsmarkierung wird zusätzlich eine etwa erbsengroße Substanzmenge aufgetragen und mit einem Brenner entzündet. Mit Hilfe einer Zeltaufnahme wird
5 nun die Zeit ermittelt, die der Brennvorgang zum Durchlaufen der Strecke zwischen Anfangs- und Endmarkierung benötigt. Das Analysenergebnis der Brennzeit wird in der Dimension [s/50 cm] angegeben.

Der Zündpunkt wird dabei wie folgt bestimmt: 10 g der zu prüfenden Substanz werden in einen vorgewärmten, sogenannten "Zündblock" eingebracht und es
10 wird die Temperatur gemessen, bei der Selbstzündung eintritt. Der Zündblock, bestehend aus einem eisernen Würfel von Kantenlänge 70 mm mit Material- und Thermoelementbohrung (20 mm und 8 mm Durchmesser, jede Bohrung 35 mm tief, Abstand der Bohrungsmittelpunkte 18 mm), wird nach Einsetzen des Thermometers oder Thermoelementes in die dafür vorgesehene Bohrung mit
15 einem Gebläsebrenner auf eine knapp unterhalb der Zündtemperatur liegende Temperatur vorgeheizt. Dieser Punkt wird durch eine Vorprobe ermittelt. In die Materialbohrung des vorgeheizten Zündblockes wird nun eine Spatelspitze (10 g) des zu untersuchenden Metallpulvers oder Hydrides eingetragen und der Block mit voller Gebläseflamme solange erhitzt, bis das Pulver sich von selbst
20 entzündet. Die dabei erreichte Temperatur ist der Zündpunkt.

Weiterhin ist es wünschenswert, dass die Metallpulver, bzw. Metallhydridpulver einen Gehalt von mindestens 75 Gew.-% Metall, bzw. Metallhydrid, bevorzugt mindestens 88 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, einen mittleren Korndurchmesser von 1 bis 15 μm , eine bevorzugte
25 Korngrößenverteilung d_{50} (gemessen mittels Laserbeugung) von 1 bis 20 μm und eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,2 bis 5 m^2/g aufweisen.

Der mittlere Korndurchmesser wird mit einem "Fisher Sub-Sieve Size Korngrößenbestimmer" (im folgenden FSSS genannt) bestimmt. Eine Beschreibung dieser Messmethode findet sich in den "Instructions, Fisher Model
30 95 Sub-Sieve Sizer, Catalog No. 14-311, Part No. 14579 (Rev. C), published 01-

WO 2005/007906

PCT/EP2004/007032

4

94" von Fisher Scientific. Auf diese Messbeschreibung wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, bzw. Metallhydridpulvern der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr, bei dem ein
5 Oxid dieser Elemente mit einem Reduktionsmittel gemischt und diese Mischung in einem Ofen gegebenenfalls unter Wasserstoffatmosphäre (dann bilden sich Metallhydride) erhitzt wird bis die Reduktionsreaktion beginnt, das Reaktionsprodukt gelaugt wird und anschließend gewaschen und getrocknet wird, wobei das eingesetzte Oxid eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 20 µm,
10 bevorzugt von 1 bis 6 µm, eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,5 bis 20 m²/g, bevorzugt von 1 bis 12 m²/g und besonders bevorzugt von 1 bis 8 m²/g, und einen Mindestgehalt von 94 Gew.-%, bevorzugt 96 Gew.-% und besonders bevorzugt 99 Gew.-%, aufweist.

Der Anteil an Fe- und Al-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt jeweils <
15 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,1 Gew.-% (jeweils gerechnet als Oxid). Der Anteil an Si-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt < 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,3 Gew.-% (gerechnet als SiO₂). Der Anteil an Na-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt < 0,05 Gew.-% (gerechnet als Na₂O). Der Anteil an P-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt < 0,2 Gew.-%
20 % (gerechnet als P₂O₅). Der Glühverlust des Oxids bei 1000 °C (Gewichtskonstanz) beträgt bevorzugt < 1 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,5 Gew.-%. Die Stampfdichte nach EN ISO 787-11 (früher DIN 53194) des Oxids beträgt bevorzugt 800 bis 1600 kg/m³. Das Oxid kann bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% durch Zusätze von MgO, CaO, Y₂O₃ oder CeO₂ ersetzt sein.

25 Es wurde gefunden, dass bei der gezielten Auswahl der oxidischen Rohstoffe mit den beschriebenen Eigenschaften und anschließender Durchführung des Verfahrens Produkte erhalten werden, die eine Brennzeit von 4 s pro 50 cm bis 3000 s pro 50 cm, eine Zündenergie von 1 µJ bis 1 mJ, eine mittlere Korngröße von 1 bis 8 µm, eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,2 bis 5 m²/g, einen
30 Zündpunkt von 160 °C bis 400 °C und in Einzelfällen darüber hinaus aufweisen,

WO 2005/007906

PCT/EP2004/007032

5

wobei jeweils reproduzierbare Korngrößenverteilungen erhalten werden. Die Kombination von durchschnittlicher Korngröße und spezifischer Oberfläche in den jeweils angegebenen Bereichen der oxidischen Ausgangsverbindung führt zusammen mit dem angegebenen Mindestgehalt zum gewünschten Produkt.

- 5 Als Reduktionsmittel können bevorzugt eingesetzt werden: Erdalkalimetalle und Alkalimetalle und deren jeweilige Hydride. Besonders bevorzugt sind Magnesium, Calcium, Calciumhydrid und Barium oder definierte Mischungen davon. Bevorzugt hat das Reduktionsmittel einen Mindestgehalt von 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 99,5 Gew.-%.
- 10 Je nach der Wasserstoffzugabemenge während des Reduktionsvorganges im Ofen werden pulverförmige reine Metalle, teilweise hydrierte Metalle oder Metallhydride erhalten. Je höher der Wasserstoffgehalt des Verfahrensproduktes ist, desto größer ist die Brennzeit (d.h. das Metall brennt langsamer) und desto höher ist der Zündpunkt und jeweils umgekehrt.
- 15 Die Laugung des Reaktionsproduktes wird bevorzugt mit konzentrierter Salzsäure vorgenommen, die besonders bevorzugt in geringem Überschuss eingesetzt wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Herstellung von Zirkonimpulver

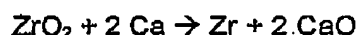
- 20 43 kg ZrO_2 (pulverförmiges Zirkoniumoxid (natürlicher Baddeleyit) mit folgenden Eigenschaften: $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ min. 99,0 %; HfO_2 1,0 - 2,0 %; SiO_2 max. 0,5 %; TiO_2 max. 0,3 %; Fe_2O_3 max. 0,1 %; Glühverlust max. 0,5 %, mittlere Korngröße (nach FSSS) 4 - 6 μm , Anteil monocline Kristallstruktur min. 96 %; spezifische Oberfläche (nach BET) 0,5 - 1,5 m^2/g) und
- 25 31,5 kg Ca (Calcium in Form von Granulat mit folgenden Eigenschaften: Ca min. 99,3 %; Mg max. 0,7 %)

WO 2005/007906

PCT/EP2004/007032

6

wurden 20 Minuten unter Argonatmosphäre gemischt. Dann wurde das Gemisch in einen Behälter eingetragen. Der Behälter wurde in einen Ofen eingesetzt, der nachfolgend verschlossen und mit Argon bis zu einem Überdruck von 100 hPa gefüllt wurde. Der Reaktionsofen wurde in einer Stunde auf eine Temperatur von ca. 1250 °C aufgeheizt. Sobald die Reaktionsmasse die Temperatur des Ofens erreicht hatte, begann die Reduktionsreaktion:



60 Minuten nach dem Einschalten der Ofenheizung wurde diese wieder abgeschaltet. Nachdem die Temperatur auf < 50 °C gefallen war, wurde die Reaktionsmasse aus dem Tiegel entfernt und mit konzentrierter Salzsäure ausgelaugt. Erhalten wurde ein Zirkonlumpulver mit folgender Analyse: Zr + Hf 96,1 %; Hf 2,2 %; O 0,7 %; Si 0,21 %; H 0,16 %; Mg 0,11 %; Ca 0,13 %; Fe 0,07 %; Al 0,1 %; Cl 0,002 %; mittlere Korngröße 4,9 µm; Korngrößenverteilung d₅₀ 9,9 µm; spezifische Oberfläche 0,5 m²/g; Zündpunkt 220 °C; Brennzzeit 80 sec/50 cm.

Beispiel 2: Herstellung von Zirkonlumpulver

36 kg ZrO₂ (pulverförmiges Zirkoniumoxid mit folgenden Eigenschaften: ZrO₂ + HfO₂ min. 99,0 %; HfO₂ 1,0 - 2,0 %; SiO₂ max. 0,2 %; TiO₂ max. 0,25 %; Fe₂O₃ max. 0,02 %; Glühverlust max. 0,4 %, mittlere Korngröße (nach FSSS) 3 - 5 µm, Anteil monocline Kristallstruktur min. 96 %, spezifische Oberfläche (nach BET) 3,0 - 4,0 m²/g) und

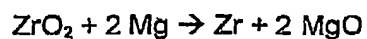
17 kg Mg (Magnesium in Form von Granulat mit folgenden Eigenschaften: Mg min. 99,8 %; Schüttdichte max. 0,4 - 0,5 g/cm³)

wurden analog Beispiel 1 in einem Behälter in den Ofen eingesetzt. Der Ofen wurde auf 1050 °C aufgeheizt. Sobald die Reaktionsmasse die Temperatur des Ofens erreicht hatte, begann die Reduktionsreaktion:

WO 2005/007906

PCT/EP2004/007032

7



Die Ofenheizung wurde 20 Minuten nach Start der Reduktion abgeschaltet. Nach dem die Temperatur auf < 50 ° gefallen war, wurde die Reaktionsmasse aus dem Tiegel entfernt und mit konzentrierter Salzsäure ausgelaugt. Erhalten wurde ein

5 Zirkonlumpulver mit folgender Analyse: Zr + Hf 91,7 %; O 1,6 %; Si 0,14 %; H 0,13 %; Mg 0,59 %; Ca < 0,001 %; Fe 0,045 %; mittlere Korngröße 2,5 µm; Korngrößenverteilung d₅₀ 4,3 µm; Zündpunkt 175 °C; Brennzeit 24 sec/50 cm.

WO 2005/007906

PCT/EP2004/007032

8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, bzw. Metallhydridpulvern der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr, bei dem ein Oxid dieser Elemente mit einem Reduktionsmittel gemischt und diese Mischung in einem Ofen
5 gegebenenfalls unter Wasserstoffatmosphäre (dann bilden sich Metallhydride) erhitzt wird, bis die Reduktionsreaktion beginnt, das Reaktionsprodukt gelaugt wird und anschließend gewaschen und getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid eine durchschnittliche Korngröße von 0,5 bis 20 µm, eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,5 bis 20 m²/g und einen Mindestgehalt von 94 Gew.-%
10 aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung in dem Ofen auf 800 bis 1400 °C erhitzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das
15 eingesetzte Oxid eine durchschnittliche Korngröße von 1 bis 6 µm aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid eine spezifische Oberfläche nach BET von 1 bis 12 m²/g aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte
20 Oxid eine spezifische Oberfläche nach BET von 1 bis 8 m²/g aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid einen Mindestgehalt von 96 Gew.-% aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid einen Mindestgehalt von 99 Gew.-% aufweist.

WO 2005/007906

PCT/EP2004/007032

9

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Fe- und Al-Verunreinigungen im Oxid jeweils $< 0,2$ Gew.-% (gerechnet als Oxid) beträgt.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Fe- und Al-Verunreinigungen im Oxid jeweils $< 0,1$ Gew.-% (gerechnet als Oxid) beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Si-Verunreinigungen im Oxid $< 1,5$ Gew.-% (gerechnet als SiO_2) beträgt.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Si-Verunreinigungen im Oxid $< 0,3$ Gew.-% (gerechnet als SiO_2) beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Na-Verunreinigungen im Oxid $< 0,05$ Gew.-% (gerechnet als Na_2O) beträgt.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an P-Verunreinigungen im Oxid $< 0,2$ Gew.-% (gerechnet als P_2O_5) beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Glühverlust des Oxids bei 1000°C (Gewichtskonstanz) < 1 Gew.-% beträgt.
- 20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Stampfdichte nach EN ISO 787-11 (früher DIN 53194) des Oxids 800 bis 1600 kg/m^3 beträgt.

WO 2005/007906

PCT/EP2004/007032

10

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% durch Zusätze von MgO, CaO, Y₂O₃ oder CeO₂ ersetzt ist.
- 5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Erdalkalimetalle und/oder Alkalimetalle und/oder deren Hydride eingesetzt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Mg, Ca, CaH₂, oder Ba eingesetzt werden.
- 10 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel einen Mindestgehalt von 99 Gew.-% aufweist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion unter Schutzgas durchgeführt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Laugung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure vorgenommen wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.